

الباب الخامس عشر

اليود ومركباته

اليود

$$U = 253,84$$

تاريخه

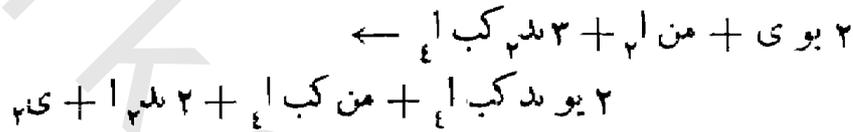
اكتشف (كورتوا - Courtois) اليود سنة ١٨١٢ في محلول الام المتبقى بعد استخراج الصودا من رماد الأعشاب البحرية ، ولكن لم يعرف بأنه عنصر إلا في سنة ١٨١٣ حيث درس خواصه (جاي - لوساك وديني) .

وجوده

يوجد اليود في الطبيعة على حالة اتحاد في اليوديدات واليودات ، ويوجد بكمية قليلة في عدد كبير من المواد العضوية . يحتوى ماء البحر على نحو ٠,٠٠١٪ من اليود ، ويكون فيه على حالة يوديدات ويودات ومركبات عضوية . وتوجد اليوديدات واليودات أيضاً في نترات الصوديوم وفوسفات الكالسيوم الطبيعية . ولبعض النباتات البحرية (لاميناريا) والحيوانات البحرية (الاسفنج والحوت) خاصة امتصاص اليوديدات من ماء البحر ، فتعمل كعامل طبيعي لتركيز اليود ، فقد يحتوى بعض أنواع الاسفنج على ١٠٪ منه وتحتوى الأعشاب البحرية التي تنمو في الأعماق على نسبة أكبر من اليود مما تحتوى عليه الأعشاب التي تنمو بجوار الشواطئ . ويستخرج اليود صناعياً من بعض أنواع الأعشاب البحرية (لاميناريا) .

تضيره

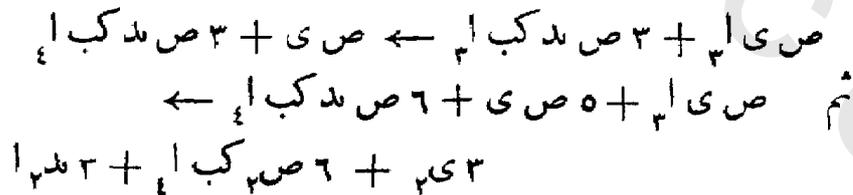
لا يحضر اليود في المعمل عادة ؛ ويمكن تحضيره بنسخين يوديد البوتاسيوم مع ثنائي أكسيد المنجنيز وحامض الكبريتيك المخفف (١ : ٦) في معوجة ، فيتكاثف اليود في رقبة المعوجة وفي القابلة على هيئة قشور مسودة اللون لأمعة :-



تضيره في الصناعة

(١) يستخرج اليود في الصناعة من نترات الصوديوم الطبيعية الخام (الكاليش) التي تحتوى على نحو ٠,٢ - ٠,٥ ٪ من اليود على حالة يوديد ويودات صوديوم .

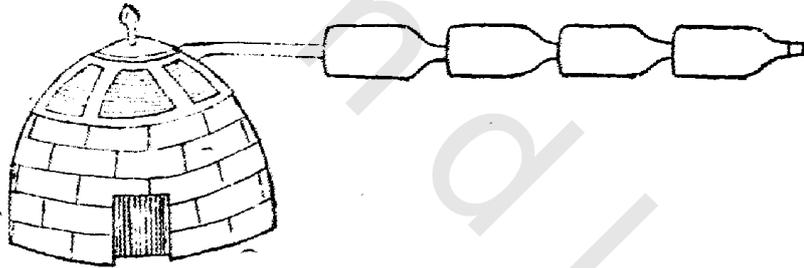
تفصل نترات الصوديوم من الكاليش بالإذابة والتبلور فتبقى اليوديد واليودات في محلول الأم ، ويعامل هذا المحلول بكبريتيت الصوديوم الحامضية فتختزل اليودات له ، يرد يد ويتفاعل اليوديد المتكثف مع ما من اليودات بتكوين يود منفرد :-



(٢) يستخرج اليود في الصناعة أيضا من الأعشاب البحرية ، فتجفف في الشمس ثم تحرق في اسطوانات من الحديد بعيداً عن الهواء لمنع تطاير اليود ويكون بالرماد المتبقى نسبة من اليوديدات تتراوح بين ٠,٢ - ٢ ٪ ونسبة قليلة من البرومييدات وخصوصا كلوريدات وكبريتيدات وكبريتاتات وكبريتيدات وكربوناتات المعادن القلوية. فتفصل الكربوناتات والكلوريدات

والكبريتات بالاذابة والتبلور ويتبقى محلول الأم الذي يستعمل لاستخراج اليود منه . فيعامل بحامض الكبريتيك لتحليل الكبريتات والكبريتيدات ويغلى فيرسب الكبريت ويفصل . ويوضع المحلول في أواني من الحديد ذات غطاء من الرصاص مجهز بأنبوبة لتصاعد أبخرة اليود منها ، ويضاف إليه حامض كبريتيك وثاني أكسيد منجنيز وتسخن الأواني على درجة ٦٠° فتصاعد أبخرة اليود :-

٢ ص ي + من ا + ٣ يد ك ب ا ←
٢ ص يد ك ب ا + من ك ب ا + ٢ يد ا + ي
وتكاثف في أواني من الفخار متصلة ببعضها في (شكل ٢٤)



(شكل ٢٤)

وبما أن المحلول يحتوي أيضاً على بروميدات ، فلا تضاف كمية كبيرة من اني أكسيد المنجنيز دفعة واحدة ؛ بل تدريجياً حتى يتم تصاعد اليود ؛ ويمكن بعد ذلك استبدال أواني التكثيف لجمع البروم الذي ينتج من إضافة كمية جديدة من ثاني أكسيد المنجنيز .

لا يكون اليود المحضر في الصناعة (١ ، ٢) نقياً بل يحمل معه شوائب كالكلور والبروم ، وبعض الأملاح القلوية ؛ فينقى بالتسامي مرة أو أكثر . ويتحصل على يود نقي كيميائياً بعد تسامية مرتين ، باذابته في محلول يوديد البوتاسيوم ، فيتحول الكلور والبروم إلى كلوريد وبروميد بوتاسيوم ، ثم تضاف كمية كبيرة من الماء للمحلول ، فيرسب اليود لقلته ذوبانه ويفصل ويغسل

ويجفف ويقطر مع مسحوق من أكسيد الباريوم الذي يمتص باقى الرطوبة التي تكون به . (على عكس الكلور ، فان اليود لا يتفاعل مع أكسيد الباريوم بالتسخين) .

خواصه

اليود صلب متبلور ذو لون رمادى مسود ولمعان معدنى ، وذو رائحة تقرب من رائحة الكلور والبروم ، كثافته ٤,٩٤٩ ، ينصهر فى درجة ١١٤,٣° ، وتغلى فى درجة ١٨٤,٣° ، وهو يكون أبخرة حتى فى الدرجة الاعتيادية ، وأبخرة اليود بنفسجية اللون .

يستدل من تقدير كثافة بخار اليود ، التي تبقى ثابتة لغاية درجة ٦٠٠° ثم تنخفض تدريجيا ، أن جزيئات اليود مكونة من ذرتين لغاية ٦٠٠° . ثم تنحل تدريجيا ($I_2 \rightleftharpoons 2I$) حتى تصبح مكونة من ذرة واحدة فى درجة ١٥٠٠°

يدوب اليود بقللة جدا فى الماء فيكسبه لونا أصفر بنيا ، فيذوب الجزء الواحد من اليود فى ٣٦١٦ جزءا من الماء فى درجة ١٨° ، ولكنه يذوب بسهولة إذا كان بالماء حامض أيديويوديك أو يوديد بوتاسيوم مكونا أيونات من (I_3^-)

[ويمكن فصل بلورات ثالث يوديد البوتاسيوم (IO_3^- ، IO_4^-) من محلول اليود فى يوديد البوتاسيوم] .

يدوب اليود فى الكلوروفورم وفى كبريتيد الكربون اللذين يستعملان فى استخلاص اليود من المحاليل المائية . وهو يذوب أيضاً فى الكحول مكونا محلولاً بنى اللون (صبغة اليود) .

يكون لون محلول اليود فى كبريتيد الكربون بنفسجيا ، وأرجوانيا فى البنزول والكلوروفورم ، ويظن أنه يوجد فيها على حالة جزيئات من (I_3^-)

وأما محاليله في الماء ، أو الكحول أو الأثير ؛ أو في محلول يوديد البوتاسيوم فتكون بنية اللون ، وينسب ذلك إلى تكون أيونات مركبة (Y_2) أو إلى اتحاد اليود بجزيئات المذيب .

اليود ميل للاتحاد بالأيديروجين وبالفلزات أقل من ميل الكلور والبروم ولكنه أكثر مبالاً منهما للاتحاد بالأكسجين ؛ فبينما يطرد الكلور أو البروم عنصر اليود من محاليل اليوديدات (أو حامض الأيدرو يوديك) ، فإن اليود يطرد الكلور من حامض الكلوريك ويتحول إلى حامض يوديك . وتعتبر اليودات أكثر ثباتاً من الكلورات .
لا يتحد اليود بالأيديروجين بتأثير الضوء ، وأما بالتسخين فإن تفاعلهما يؤدي إلى نقطة اتزان :-



ولا يتحد بالأكسجين حتى بالتسخين ، بل بتأثير التفريغ الكهربي ، فينتج مخلوط من أكاسيد اليود . وتنتج هذه الأكاسيد أيضاً من تفاعل اليود مع الأوزون .

وينصهر الفوسفور ثم يشتعل بملامسة اليود ، وأما الكربون والنيتروجين فلا يتحدان مباشرة باليود .

يتحد اليود بسهولة بالفلزات بالتسخين أو بدون تسخين في حالة وجود الماء . ويتحد بالنحاس والزنك حتى في حالة الجفاف .

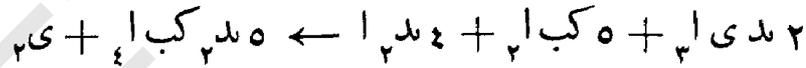
لا يحلل اليود الماء حتى في درجة حرارة مرتفعة ، ولكنه يحلله ولو بدون تسخين في حالة وجود مواد خاصة . ويختلف تفاعله في هذه الحالة ، فهو تارة يتحد بالأيديروجين وتارة بالأكسجين .

فاذا أضيف إلى محلول مخفف من يوديد البوتاسيوم بضعة نقط من محلول النشاء ثم عومل بماء الكلور فينفرد اليود ويتلون باللون الأزرق . (يحتقن اللون الأزرق بنسخين المحلول على درجة ٧٠° ويظهر ثانياً بالتبريد) . وإذا

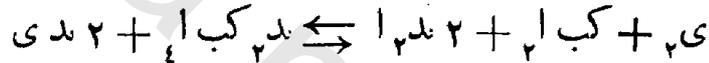
أضيفت كمية زائدة من ماء الكلور فيتأكسد اليود إلى حامض يوديك ويذوب اللون الأزرق :-



وإذا أضيف إلى المحلول قليل من حامض الكبريتوز ، يختزل حامض اليوديك وينفرد اليود فيظهر اللون الأزرق ثانية :-

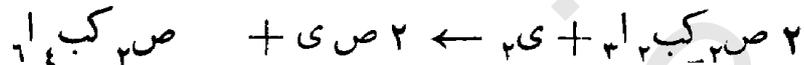


وإذا أضيفت كمية زائدة من حامض الكبريتوز ، فيعمل اليود كعامل مؤكسد . ويؤكسد هذا الحامض إلى حامض كبريتيك . ويتحول هو إلى حامض ايدرو يوديك ، فيختفي اللون الأزرق :-



اليود تأثير قليل على أكاسيد الفلزات ، فلا يؤثر إلا في أكاسيد البوتاسيوم والصوديوم ، والفضة . والزئبق ، ولا فعل له في أكاسيد المعادن الأخرى ، بل تكون يوديدات - على العكس - قابلة للتحليل بواسطة الأكسجين . ويكون اليود مع محاليل ايدروكسيدات القلويات حتى المركز منها يوديد يودات دائماً

يؤكسد اليود حامض الزرنيخوز ، وثيو كبريتات الصوديوم



(راجع تيونات الصوديوم) (١)

استعمال

يستعمل اليود واليوديدات في الطب ، وفي المعامل واليوديدات استعمال في التصوير الشمسي .

حامض الأيدرو يوديك

بدى = ١٢٧,٩٢٨

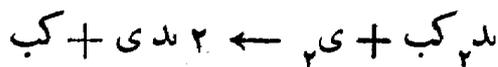
تحضيره

اكتشف (جاى . لوساك) حامض الأيدرو يوديك ودرس خواصه .
لا يمكن تحضير حامض الأيدرو يوديك (مثل حامض الأيدرو بروميك)
بمعاملة اليوديدات بحامض الكبريتيك المركز بالنسبة لسهولة تأكسده . وهو
يتكون بالاتحاد المباشر للأيدروجين واليود بأمرارهما على البلاتين الأسفنجي
الساخن ، ولكن يكون تفاعلهما غير كامل :-



ويحضّر يوديد الأيدروجين في المعمل عادة بفعل الفوسفور واليود على
الماء ، باستعمال الجهاز (شكل ٢٣) المستعمل في تحضير بروميد الأيدروجين .
يمزج الفوسفور الأحمر واليود في دورق جاف . ثم يجعل الماء يتساقط تدريجياً
على المزيج من قع (ذو صنوبر) ويرج الدورق باستمرار فيتصاعد الغاز
ومرر في أنبوبة تحتوي على فوسفور أحمر وصوف زجاجي للتخلص من اليود
المنفرد . ويجمع غاز يوديد الأيدروجين بأزاحة الهواء .

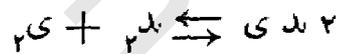
ويمكن تحضير حامض الأيدرو يوديك بأذابة الغاز المتحصل عليه في الماء
(مع عمل الاحتياطات السابق اتخاذها في حالة حامض الأيدرو بروميك) .
وهو يحضر غالباً بالطريقة الآتية : يمرر كبريتيد الأيدروجين في ماء به يود
معلق حتى يختفي لون اليود ، ثم يمرر تيار سريع من ثاني أكسيد الكربون أو
الأيدروجين لمدة قصيرة لطرده كبريتيد الأيدروجين . ويرج المزيج بعد ذلك
ليتجنب الكبريت المنفرد الذي يتخلص منه بالترشيح خلال صوف زجاجي .
ويمكن تركيز المحلول إلى ٥ ٪ تقريباً بالتقطير . ويمثل التفاعل كالاتي :



فواصة

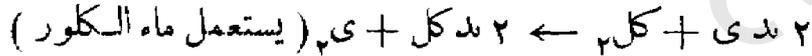
حامض الأيدرويووديك غاز عديم اللون ذو رائحة خانقة وطعم حامضي ، كثافته ٤,٤٤ ، درجة غليان الحامض المسال - ٢٥,٥° ودرجة انصهار بلوراته - ٥٠,٩° وهو كثير الذوبان في الماء . فيذيب الحجم الواحد من الماء ٤١٥ حجماً من (بدى) في درجة ١٠° . يكون حامض الايددويوديك أبخرة كثيفة في الهواء الرطب .

ينحل بسهولة بتأثير الحرارة ، فيكفي ادخال سلك من البلاتين مسخن للأحمرار في ورق مملوء بحامض الايدرويووديك لظهور لون أبخرة اليود البنفسجية :-



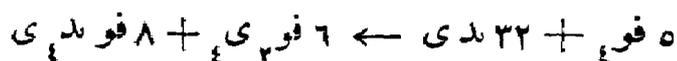
ويبدأ الانحلال في درجة ١٨٠° ، ولا تزداد نسبة الانحلال باستعمال عامل ملامسه لأنه يؤثر بنفس الكيفية في اسراع التفاعلين المتعاكسين . وينحل حامض الايدرويووديك تدريجياً بمجرد تعرضه لضوء الشمس .

تتفاعل اللافلزات مع حامض الأيدرويووديك ما عدا الأيدروجين والنتروجين والكريبون . فيطرد الفلور والكلور والبروم عنصر اليود منه :-



وأما الأكسيجين فهو يحلله ببطء في الدرجة الاعتيادية ، وبسرعة بالتسخين مكوناً ماء ويود ؛ وتزداد سرعة التفاعل في الدرجة الاعتيادية في حالة وجود الماء ؛ فان محلول حامض الايدرويووديك (عديم اللون) المحفوظ في زجاجات غير محكمة القفل يتلون تدريجياً باللون البني لتحلله وتكوين اليود فيه .

وبتعرض الفوسفور لتيار من حامض الأيدرويووديك ، فانه ينصهر ويتحول إلى ثنائي يوديد الفوسفور ويوديد الفوسفونيوم :-



يتحلل حامض الأيدرويووديك الغازى أو المذاب فى الماء بفعل معظم الفلزات ، وتأثيره على الزئبق فى الدرجة الاعتيادية يجعل جمعه فوق الزئبق غير ممكن .

يختزل حامض الايدرويووديك كثيرا من المركبات الاكسيجينية ، وذلك لسهولة فصل الايدروجين منه ، فيختزل حامض اليوديك ويحول حامض النتريك إلى فوق أكسيد نتروجين ، وحامض الكبريتيك إلى ثانى أكسيد كبريت . ويختزل المركبات العضوية أيضا .

أمهوه

تسمى أملاح حامض الايدرويووديك باليوديدات ، وهى قابلة للذوبان فى الماء ما عدا يوديدات اليحاسوز والزنبيق ، والرصاص ؛ والفضة . وتكون محاليل اليوديدات مع نترات الفضة راسبا أبيض مصفرا من يوديد الفضة يسود بتعريضه للضوء ، وهو عديم الذوبان فى حامض النتريك وفى الأمونيا ، ولكنه يذوب فى سيانيد البوتاسيوم . وتكون محاليل اليوديدات مع أملاح الرصاص راسبا أصفر من يوديد الرصاص ، ومع أملاح الزنبيق راسبا أحمر من يوديد الزنبيق (يذوب فى يوديد البوتاسيوم) .

وتعرف اليوديدات أيضا بمعاملتها بحامض الكبريتيك وثانى أكسيد المنجنيز (أو بماء الكلور ، أو بمحلول مخفف من حامض النتريك المحمل باكاسيد نتروجين) ، فينفرد اليود الذى يستدل على وجوده بواسطة محلول النشاء .

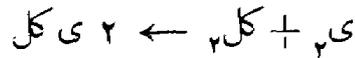
استعماره

يستعمل حامض الايدرويووديك فى بعض عمليات الاختزال فى الكيمياء العضوية ، وأما اليوديدات فلها بعض الاستعمال فى الصيدلة .

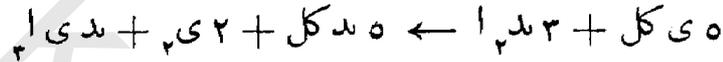
كلوريدات اليود

يعرف لليود كلوريدان : أول وثالث كلوريد اليود .

يحضر أول كلوريد اليود (ي كل) بامرار غاز الكلور على اليود :-

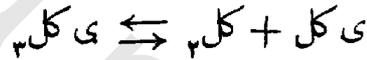


وهو مادة صلبة ، تتحلل بمعاملتها بالماء :-



وأما ثالث كلوريد اليود (ي كل_٣) فيحضر بمعاملة اليود بكمية زائدة من

الكلور ، أو بمعاملة أول كلوريد اليود بالكلور :-



وهو مادة صلبة متبلورة ، صفراء اللون .

[وهناك مركبات أخرى من الهالوجينات متحدة ببعضها مثل الكلور

أحادي الفلور (كل فل) والكلور ثلاثي الفلور (كل فل_٣) والبروم ثلاثي

الفلور (بر فل_٣) واليود خماسي الفلور (ي فل_٥)]

أكاسيد اليود

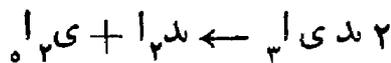
يعرف لليود أكسيدان :- ثاني أكسيد اليود (ي_٢ أو ي_١) وخامس

أكسيده (ي_٥) ، والأخير أهمهما .

يتكون ثاني أكسيد اليود بمعاملة اليود بحامض النتريك في الدرجة

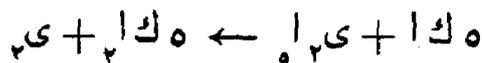
الاعتيادية . وأما خامس أكسيد اليود فيتكون بتسخين حامض اليوديك على

درجة ٢٠٠° ، ثم على درجة ٢٤٠° في تيار من الهواء الجاف :-



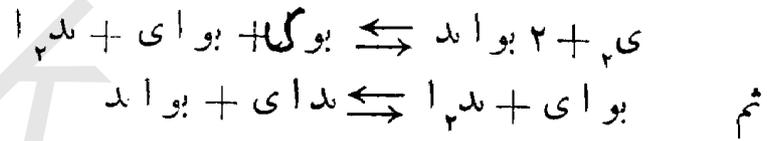
فهو يعتبر أندريد حامض اليوديك . وهو مسحوق أبيض ، مؤكسد ،

فيؤكسد أول أكسيد الكربون بالتسخين :-

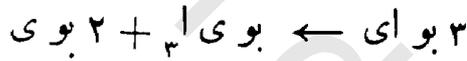


حامض تحت اليودوز (دى اى)

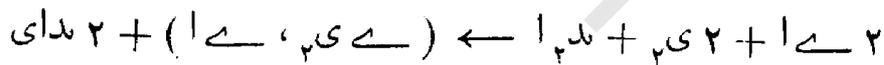
يذوب اليود في محاليل أيديروكسيدات القلويات المخففة الباردة ، فتتلون بلون أصفر ويصبح لها رائحة مميزة ، وينسب ذلك إلى تكوين حامض تحت اليودوز . ويظن أنه يتكون في الأول ملح تحت يوديت ثم يتحلل هذا تحليلاً مائياً :-



ومن خواص هذه المحاليل أنها تقصر لون محلول النيلة ، وتكون يودوفورم (ك دى م) إذا عوملت بالكحول ؛ ولكنها تفقد خواصها بمضى الزمن وخصوصاً بالتسخين ، إذ تتحول محتوياتها إلى يوديد ويودات :-



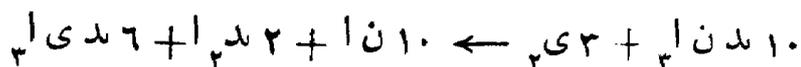
ويتكون محلول من حامض تحت اليودوز أيضاً برج محلول مائى من اليود مع أكسيد الزئبق المرسب :-



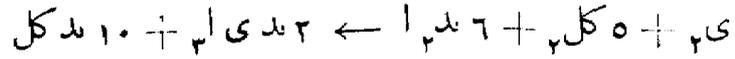
حامض اليوديك (دى اى) وأملاحه

مخصبره

يتكون حامض اليوديك بأكسده اليود بالأوزون في وجود الماء ، أو بغليان اليود مع عشرة أمثال وزنه من حامض النتريك (كثافة ١,٥) وتبخير المحلول للجفاف ، ثم تسخينه لدرجة ٢٠٠° لطرد حامض النتريك ، وإذابة المتبقى (اى اى) في أقل كمية ممكنة من الماء . فيتبلور حامض اليوديك من هذا المحلول بالتبريد :-



ويتكون حامض اليوديك أيضاً بمرار غاز الكلور في ماء به يود معلق :-

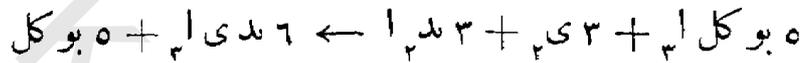


ويفصل حامض الأيدروكلوريك بمعاملة المحلول ببنترات الفضة .

ويمكن تحضير حامض اليوديك بإضافة اليود إلى محلول ساخن مركز من

كلورات البوتاسيوم ، وتسخينه تسخيناً هيناً بعد إضافة بضعة نقاط من

حامض النتريك :-

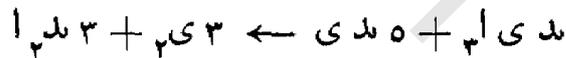
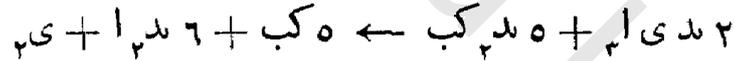


ملاحظة

ينوب حامض اليوديك في الماء ولا ينوب في الكحول . وهو مؤكسد

قوى ، فاذا سخن مع مسحوق الفحم ، أو الكبريت ، أو الفوسفور ؛ أو

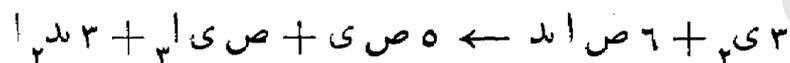
المواد العضوية ، فإنه يحدث انفجاراً . ومن أمثلة التأكسد بحامض اليوديك :-



أمثلة

تسمى أملاح حامض اليوديك باليودات ، فاذا أذيب اليود في محلول من

ايدروكسيد قلوي ، يتكون يوديد ويودات :-



(وينفرد اليود ثانياً من المحلول المتكون بمعاملة بحامض ، وذلك

لاختزال اليود بحامض الأيدروبيديك الذي ينفرد) وللحصول على يودات

من يودات البوتاسيوم ، يضاف اليود إلى محلول مركز ساخن من البوتاسية

الساوية ، فتتبلور اليودات بتبريد المحلول لقلّة ذوبانها .

حامض فوق اليوديك (بدى اء) واملأحه

يتكون ايدرات من حامض فوق اليوديك (بدى اء ، ٢ بدء ا أو بدى اء) بتحليل محلول مركز من حامض اليوديك تحليلاً كهربائياً فى درجة حرارة منخفضة (يستعمل قطب موجب مصنوع من الرصاص مغطى بثانى أكسيد الرصاص ويوضع القطب فى خلية مسامية مملوءة بمحلول حامض اليوديك ، وأما القطب السالب فيكون من البلاتين ويغمر فى محلول مخفف من حامض الكبريتيك خارج الخلية المسامية) .

وتسمى أملاحه بفوق اليودات ، ومنها فوق يودات الباريوم [باء (ى اء)]

